

KU

日本国特許庁
PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

JP99/4607

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日
Date of Application:

1999年 6月23日

REC'D 27 SEP 1999

WIPO PCT

出願番号
Application Number:

平成11年特許願第177099号

出願人
Applicant(s):

日本電気株式会社

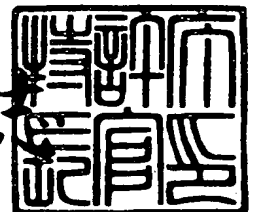
PRIORITY
DOCUMENT

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

1999年 8月 5日

特許庁長官
Commissioner,
Patent Office

伴佐山 建志



出証番号 出証特平11-3055403

【書類名】 特許願

【整理番号】 34601470

【提出日】 平成11年 6月23日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 H01M 4/58

【発明者】

【住所又は居所】 東京都港区芝五丁目 7 番 1 号 日本電気株式会社内

【氏名】 入山 次郎

【発明者】

【住所又は居所】 東京都港区芝五丁目 7 番 1 号 日本電気株式会社内

【氏名】 三浦 環

【発明者】

【住所又は居所】 東京都港区芝五丁目 7 番 1 号 日本電気株式会社内

【氏名】 太田 智行

【特許出願人】

【識別番号】 000004237

【氏名又は名称】 日本電気株式会社

【代理人】

【識別番号】 100070219

【弁理士】

【氏名又は名称】 若林 忠

【電話番号】 03-3585-1882

【選任した代理人】

【識別番号】 100088328

【弁理士】

【氏名又は名称】 金田 暢之

【選任した代理人】

【識別番号】 100106138

【弁理士】

【氏名又は名称】 石橋 政幸

【選任した代理人】

【識別番号】 100106297

【弁理士】

【氏名又は名称】 伊藤 克博

【先の出願に基づく優先権主張】

【出願番号】 平成10年特許願第241916号

【出願日】 平成10年 8月27日

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 015129

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9710078

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 非水電解液二次電池、その製造法および炭素材料組成物

【特許請求の範囲】

【請求項1】 リチウムイオンをドーブ・脱ドーブできる正極と非水電解液と負極とを備えた再充電可能な非水電解液二次電池において、

負極活物質が、

(a) 鱗片状の黒鉛粒子、
および

(b) 非晶質炭素で表面が被覆され且つ鱗片状ではない黒鉛材料
の2種類を少なくとも含む炭素材料からなることを特徴とする非水電解液二次電池。

【請求項2】 前記(a) 鱗片状の黒鉛粒子の割合が前記炭素材料全体の10～70重量%の範囲にある請求項1記載の非水電解液二次電池。

【請求項3】 前記(b) 非晶質炭素で表面が被覆され且つ鱗片状ではない黒鉛材料の比表面積が $0.3\text{ m}^2/\text{g} \sim 3\text{ m}^2/\text{g}$ の範囲にある請求項1または2記載の非水電解液二次電池。

【請求項4】 前記(b) 非晶質炭素で表面が被覆され且つ鱗片状ではない黒鉛材料がメソカーボンマイクロビーズを黒鉛化したものである請求項3記載の非水電解液二次電池。

【請求項5】 前記(a) 鱗片状の黒鉛粒子の重量平均粒径が $10\text{ }\mu\text{m} \sim 80\text{ }\mu\text{m}$ の範囲にある請求項1～4のいずれかに記載の非水電解液二次電池。

【請求項6】 前記(a) 鱗片状の黒鉛粒子が石油ピッチまたは石炭ピッチを原料とする人造黒鉛である請求項5記載の非水電解液二次電池。

【請求項7】 前記炭素材料が、(a) 鱗片状の黒鉛粒子と、(b) 非晶質炭素で表面が被覆され且つ鱗片状ではない黒鉛材料のみからなる請求項1～6のいずれかに記載の非水電解液二次電池。

【請求項8】 (a) 鱗片状の黒鉛粒子、(b) 非晶質炭素で表面が被覆され且つ鱗片状ではない黒鉛材料およびバインダーを分散媒中に含むスラリーを集電体上に塗布し、乾燥した後、加圧圧縮することを特徴とする非水電解液二次電池。

池の製造方法。

【請求項 9】 (a) 鱗片状の黒鉛粒子、および

(b) 非晶質炭素で表面が被覆され且つ鱗片状ではない黒鉛材料
とを含み、(a) と (b) の割合が重量比で 10 : 90 ~ 70 : 30 である炭素
材料組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は有機溶媒を電解液とした高性能の非水電解液二次電池に関し、特にリチウムイオン二次電池の負極材料に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

近年、ポータブル電子機器の電源として、高エネルギー密度および優れた充放電サイクル特性を有する二次電池の要望が高い。このような点で非水電解液二次電池、特にリチウム二次電池はとりわけ高電圧、高エネルギー密度を有する電池として期待が大きい。

【0003】

特に最近、リチウム含有遷移金属酸化物を正極活物質とし、負極に炭素質材料を用いた電池系が注目を集めている。この電池は正負極ともに、それぞれの活物質へのリチウムイオンインターカレーション、デインターカレーションまたはリチウムイオンドーピング、脱ドーピング機構を利用しているため、金属リチウムを用いた電池と異なり充放電サイクルを重ねても金属リチウムデンドライトが形成されない。そのためこの電池は優れた充放電サイクル特性、並びに安全性を示すものと期待されている。

【0004】

このような非水電解液二次電池の負極材としては、現在、炭素材料が広く用いられている。負極材に炭素材料を用いる提案としては、例えば黒鉛を負極材料する提案が特開昭 57-208079、同 58-102464、同 58-192266、同 59-143280、同 60-54181 号各公報などに開示されてい

る。しかしながら、黒鉛は結晶子が極めて発達しているため、このような負極を用いた非水電解液二次電池は、充電時に、副反応として黒鉛結晶の六角網面端で電解液の分解が起こりやすく、そのため充放電効率、及び充放電サイクル特性が悪いという欠点を有している。

【0005】

そこでこのような欠点を解消するため、黒鉛化度が低く結晶子があまり発達していない炭素材料を用いることが提案されている。具体的には焼成温度によって黒鉛化度を規定することが提案されており、1500℃以下の焼成温度で得られた有機焼成体を負極材料として用いる方法が、特開昭58-93176および同60-235372号各公報に開示されている。このような黒鉛化度が低い炭素材料は、2800℃以上の温度で焼成された黒鉛化度の高い炭素材料に比較して、充電時の電解液の分解が抑制される。

【0006】

しかしながら黒鉛化度が低い炭素材料は、黒鉛化度が高い材料に比べて、充放電効率が低く、真密度も低いため得られた電池のエネルギー密度が低くなり電池容量として不十分なものであった。

【0007】

そこで炭素材料の表面を非晶質炭素や炭素質分解成分で被覆して、炭素材料の表面積を減少させたり、活性な黒鉛結晶の六角網面端を覆い隠すことにより、電解液の分解等の副反応を抑制し、電池特性を向上させようとする試みが、特開平10-059703、特開平8-343196、特開平4-368778、特開平4-66404号各公報に開示されている。

【0008】

また粒径の小さな粒子の割合を制限することで、黒鉛材料の表面積を減少させて、電解液の分解等の副反応を抑制し、電池特性を向上させようとする試みが特開平5-2428905号公報に開示されている。

【0009】

非水電解液二次電池の負極として黒鉛材料を用いる場合、電池の不可逆容量の主な原因は、充電の際に黒鉛結晶の端面で起こる電解液の分解反応であるため、

負極材料の表面積を小さくしたり、材料表面を電解液と不活性な被膜で覆うことは充放電効率を改善するのに効果がある。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】

一般に、炭素粒子を電極に加工する方法としては、炭素粒子とバインダーを混合し、水性あるいは有機性溶媒に分散させスラリーとし、集電体に塗工乾燥する方法が広く用いられている。しかしこのような方法で作成された負極電極はそのままでは空隙率が大きく充填密度が小さいため電池のエネルギー密度を十分高くすることができない。

【0011】

特に比表面積を小さくするために粒径の小さな炭素粒子が取り除かれた材料では、充填性が悪いため電極密度を高くすることが一層困難なものとなる。そのため前記の方法で作られた電極を、通常、充填密度を増大するために、ロールプレス機、一軸プレス機などにより圧縮して用いる。

【0012】

しかしながら、従来の炭素材料を用いて電極を製造する場合、製造過程において電極を圧縮すると、その改善効果が減少し充放電効率が低くなるという問題点があった。そのためこのような炭素材料を電極に用いた電池は、圧縮して電極の充填密度を十分高くすることができず、電池のエネルギー密度が低くなり電池容量として不十分なものであった。

【0013】

本発明者は、検討の結果、充放電効率が低下する理由は、電極を加圧圧縮することにより電極の比表面積が増大するためであることを見出した。一見したところ電極を圧縮すると、電極の空隙率は減少するため電極の表面積は減少するように思われるが、意外なことに圧縮形成すると電極の比表面積は著しく増大する。

【0014】

この理由は電極を圧縮することにより炭素粒子が破砕されるためである。炭素粒子が破砕されると電極の比表面積が増大し、電解液の分解反応が起こりやすくなり充放電効率が低くなる。また、特に非晶質炭素で表面が被覆された黒鉛材料

では、炭素粒子が破碎されると、非晶質炭素に被覆されていない活性な炭素六角網面端が露出するため、被覆による効果が減少し、圧縮による充放電効率の劣化が特に大きい。

【0015】

また、特開平 10-214615 号公報には、黒鉛粒子の表面に非晶質炭素を付着させる前に、黒鉛粒子を過マンガン酸カリウムで処理することにより、より強固に非晶質炭素を付着できることが記載されている。しかし、この方法でも、充放電効果を劣化させずに充填密度を上げることが難しかった。

【0016】

特開平 9-27316 号公報には、黒鉛系炭素と非結晶系炭素とを混合して負極活物質として用いることが記載されている。また、特開平 8-153514 号公報には、黒鉛層とアモルファスカーボン層とを有する多層膜や、黒鉛とアモルファスカーボンを有する混合物から形成された膜を負極として用いることが記載されている。これらは、それなりに一定の目的を達しているようであるが、本発明の目的、即ち、電解液の分解等の副反応のない非晶質炭素で表面が被覆された黒鉛材料の特性を効率良く引き出そうとする目的とは異なる。

【0017】

本発明は、このような従来の問題を解決すべくなされたものであり、高容量を有しかつ充放電効率に優れた非水電解液二次電池を提供することを目的とする。

【0018】

【課題を解決するための手段】

本発明は、リチウムをドーブ・脱ドーブできる正極と非水電解液と負極とを備えた再充電可能な非水電解液二次電池において、負極活物質が、(a) 鱗片状の黒鉛粒子、および (b) 非晶質炭素で表面が被覆され且つ鱗片状ではない黒鉛材料の 2 種類を少なくとも含む炭素材料（以下の文中で、明確化のために「負極炭素材料」ともいう。）からなることを特徴とする非水電解液二次電池に関する。

【0019】

また、本発明は、(a) 鱗片状の黒鉛粒子、(b) 非晶質炭素で表面が被覆され且つ鱗片状ではない黒鉛材料およびバインダーを分散媒中に含むスラリーを集

電体上に塗布し、乾燥した後、加圧圧縮することを特徴とする非水電解液二次電池の製造方法に関する。

【0020】

さらに本発明は、(a) 鱗片状の黒鉛粒子、および (b) 非晶質炭素で表面が被覆され且つ鱗片状ではない黒鉛材料とを含み、(a) と (b) の割合が重量比で 10 : 90 ~ 70 : 30 である炭素材料組成物に関する。

【0021】

本発明者の検討によれば、前述のように、被覆された黒鉛材料を負極活物質として用いて負極を製作する際に、充填密度を上げるために負極活物質を圧縮すると、非晶質炭素に被覆されていない活性な炭素六角網面端が露出するため、圧縮による充放電効率の劣化が特に大きい。

【0022】

一方、鱗片状の黒鉛粒子は摩擦係数が小さく、充填密度を上げるためには好ましいが、負極活物質に鱗片状の黒鉛粒子のみを用いると、加圧圧縮により黒鉛粒子が一様に配向し電極と電解液との濡れ性が悪くなる。そのため電解液が負極に含浸しづらくなり、活物質の有効利用率が減少し電池の容量が小さくなる。

【0023】

そこで本発明では、非晶質炭素で表面が被覆され且つ鱗片状ではない黒鉛材料と鱗片状の黒鉛粒子の両方を用いて混合することにより、非晶質炭素で表面が被覆された黒鉛材料を単独で用いた時に比べ、はるかに小さい圧力で充填密度を上げることができ、非晶質炭素で表面が被覆された黒鉛粒子の破碎による電池特性の劣化を抑制できる。鱗片状の黒鉛粒子は、摩擦係数が小さいため（つぶれ易いためクッションの働きをすると考えられる。）、非晶質炭素で表面が被覆された黒鉛材料粒子間の摩擦抵抗が小さくなり、そのため圧縮の際、粒子同士がずれ易くなり充填性が向上する。このため本発明の負極は小さな圧力で十分密度を上げることができ、非晶質炭素で表面が被覆された黒鉛粒子の破碎を緩和することができる。

【0024】

また加圧圧縮の際に鱗片状の黒鉛粒子が均一に配向するのを緩和できるので、

負極電極表面に適度な凹凸を形成することができる。そのため本発明の負極は負極活物質に鱗片状の黒鉛粒子のみを用いた負極に比べて、電解液との濡れ性が優れている。

【0025】

従って、本発明によれば、高容量かつ高い充放電効率を示す非水電解質二次電池を得ることができる。

【0026】

【発明の実施の形態】

本発明に用いる非晶質炭素で表面が被覆され且つ鱗片状ではない黒鉛材料（以下、単に「非晶質炭素で表面が被覆された黒鉛材料」とも言う。）を得る方法としては、例えば、天然黒鉛、または石油系ピッチもしくは石炭ピッチを原料とした人造黒鉛等の黒鉛材料を石油ピッチ、またはコールタールピッチと混合し2500～3000℃で焼成する方法が挙げられる。また、ベンゼン、キシレン等の縮合炭化水素をCVD法により熱分解し黒鉛材料表面に蒸着させることによって、同様に非晶質炭素で表面が被覆された黒鉛材料を得ることができる。尚、本発明で用いる非晶質炭素で表面が被覆された黒鉛材料は、粒状、塊状、繊維状等のように一定の大きさの粒子（または塊）として認識できるものであり、フィルムと認識されるものとは異なる。また、後述する鱗片状の黒鉛粒子とは形態的に明確に区別される。非晶質炭素で表面が被覆された黒鉛材料の粒径（重量平均）は、電極の作製工程上、特に問題のない範囲であれば制限はなく、粒状または塊状であれば、例えば10～80 μ m程度であり、繊維状であれば、繊維の直径（断面の一番太いところ）が、例えば3～20 μ m程度である。

【0027】

さらに、本発明に用いる非晶質炭素で表面が被覆された黒鉛材料として特に好適なものとして、メソカーボンマイクロビーズ（メソフェーズピッチバーストカーボンマイクロビーズ）を2500～3000℃で黒鉛化したものが挙げられる。メソカーボンマイクロビーズは石油ピッチ、コールタールピッチ等を350～450℃程度の温度で熱処理し、生成した球晶を遠心分離等の方法で分離し、トルエン、キシレン等の溶媒で洗浄することにより得られる。メソカーボンマイク

ロビーズの表面にはピッチ等の基質分が残留している。これを800～1500℃程度で炭素化した後、2500～3000℃で焼成すると表面のピッチ等の基質分は非晶質炭素となり、内部のメソカーボンマイクロビーズは結晶性の高い黒鉛材料となる。このような材料は製造の過程で自然に非晶質炭素被膜が生成されるため、前記のような被膜生成工程を省くことができる。

【0028】

非晶質炭素で表面が被覆された黒鉛材料の比表面積は $0.3\text{ m}^2/\text{g} \sim 3\text{ m}^2/\text{g}$ が好ましい。比表面積が、 $3\text{ m}^2/\text{g}$ より小さいと、電解液の分解を十分に抑えることができるのでさらに充放電効率が良くなる。また、 $0.3\text{ m}^2/\text{g}$ 以上とすることで十分な高レート特性（充放電の電流を大きくしても容量の減少が小さいこと）が容易に得られる。特に好ましくは $0.5\text{ m}^2/\text{g} \sim 1\text{ m}^2/\text{g}$ である。

【0029】

本発明に用いる鱗片状の黒鉛粒子としては、石油系ピッチコークスあるいは石炭系ピッチコークス等から得られる易黒鉛化性材料を2500℃以上の高温で熱処理したもの、中国産、マダガスカル産等の天然黒鉛などが挙げられる。特に石油系ピッチもしくは石炭系ピッチを原料としたニードルコークス、フルドコークス等を黒鉛化した人造黒鉛は天然黒鉛にくらべて不純物が少ないため、充放電効率に優れより望ましい。

【0030】

鱗片状の黒鉛粒子は、形状的には平面部と側面部を有しており、その他の形状の黒鉛粒子、例えば粒状、塊状、繊維状または鱗状の黒鉛粒子からは明確に区別されるものである。また、本発明で用いる鱗片状の黒鉛粒子は、1次粒子の形状が鱗片状であればよく、2次粒子を形成していてもよい。

【0031】

また、重量平均粒径は $10\text{ }\mu\text{m} \sim 80\text{ }\mu\text{m}$ が好ましく、充填性を考慮すると特に $10\text{ }\mu\text{m} \sim 40\text{ }\mu\text{m}$ が好ましい。この場合の粒径はレーザー回折法によって得られる値である。重量平均粒径が $80\text{ }\mu\text{m}$ 以下であると、さらに充填性を向上する効果が十分に得られるので負極密度を十分あげることができる。また、 $10\text{ }\mu$

m以上であると、比表面積が過度に大きくならないので、充放電効率が悪くならない。

【0032】

本発明において、鱗片状の黒鉛粒子として、その表面を非晶質炭素で覆ったものを用いても同様の効果を得ることができる。このようにすると、表面積が減少して電池特性が向上する場合もある。一方、表面の非晶質炭素を厚くし過ぎるとクッション性が小さくなる場合があり、またコスト的にも不利になるので前述の鱗片状の黒鉛粒子をそのまま（表面を非晶質炭素で覆わない状態）で用いる方が好ましい。尚、鱗片状の黒鉛粒子の表面を非晶質炭素で覆うには、鱗片状の黒鉛粒子を石油ピッチ、またはコールタールピッチと混合し2500～3000℃で焼成したり、あるいはベンゼン、キシレン等の縮合炭化水素をCVD法により熱分解して鱗片状の黒鉛粒子表面に蒸着させたりすることによって行うことができる。

【0033】

また本発明においては非晶質炭素で表面が被覆された黒鉛材料と鱗片状の黒鉛粒子の配合比が重要であり、鱗片状の黒鉛粒子は、負極炭素材料中（但し、炭素材料が非晶質炭素で表面が被覆された黒鉛材料と鱗片状の黒鉛粒子のみからなるときは両者の合計）の10～70重量%であることが好ましく、特に好ましくは20～45重量%である。

【0034】

配合比を10重量%以上とすることで、充填性を向上する効果が十分得られるので、さらに電池のエネルギー密度が大きくなる。70重量%以下にすることにより電極と電解液との濡れ性が極めてよくなるため、活物質の有効利用率が増大し電池の容量が大きくなる。

【0035】

また、本発明に用いられる炭素材料は、非晶質炭素で表面が被覆された黒鉛材料と鱗片状の黒鉛粒子の他にその他の炭素材料を含むことが可能であり、例えば、一般に導電性付与材として用いられるアセチレンブラック等のその他の炭素材料を含んでいてもよい。この場合、その他の炭素材料は負極炭素材料全体の3%

以下であることが好ましい。

【0036】

本発明において用いられる負極を形成するには、通常の方法を用いることができる。上記の非晶質炭素で表面が被覆された黒鉛材料と鱗片状の黒鉛粒子の所定量と、後述するバインダーを混合し、適当な分散溶媒中でスラリーとして集電体上に塗布、乾燥した後、適当なプレス機を用いて圧縮成形する。

【0037】

本発明では、プレス圧力として、比較的低压を採用することが可能であり、通常必要な充填密度である $1.3 \sim 1.8 \text{ (g/cc)}$ を、従来必要であった圧力 (8 ton/cm^2 を越え、 10 ton/cm^2 程度) より小さい圧力で、鱗片状黒鉛の含有量によっては 3 ton/cm^2 未満の圧力でも十分に達成することができる。

【0038】

本発明に用いられるリチウムをドーブ・脱ドーブできる正極としてはリチウム含有複合酸化物が好ましく、例えば LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 LiMn_2O_4 、 LiFeO_2 等が挙げられ、あるいはこれら Co 、 Ni 、 Mn 、 Fe の一部を他の金属元素で置換したものが挙げられる。

【0039】

本発明に用いられる電解液の有機溶媒としては、例えばエーテル類、ケトン類、ラクトン類、スルホラン系化合物、エステル類、カーボネイト類などが挙げられる。これらの代表例としては、テトラヒドロフラン、2-メチル-テトラヒドロフラン、 γ -ブチルラクトン、アセトニトリル、ジメトキシエタン、ジエチルカーボネイト、プロピレンカーボネイト、エチレンカーボネイト、ジメチルスルホキシド、スルホラン、3-メチルスルホラン、酢酸エチル、プロピオン酸メチルなど、あるいはこれらの混合溶媒を挙げることができる。

【0040】

本発明に用いられる電解質は特に限定されるものではないが、 LiBF_4 、 LiAsF_6 、 LiPF_6 、 LiClO_4 、 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 等を用いることができ、これらの中でも電池特性、取り扱い上の安全性などの観点から LiBF_4 、 Li

ClO_4 、 LiPF_6 等が好ましい。

【0041】

集電体としては、銅箔等の金属箔、カーボンシート、金属網等を用いることができる。

【0042】

集電体に電極材料を結着するのに用いられるバインダーとしては特に制限されないが、例えば、ポリテトラフルオロエチレン、ポリエチレン、ニトリルゴム、ポリブタジエン、ブチルゴム、ポリスチレン、スチレン／ブタジエンゴム、ニトロセルロース、シアノエチルセルロース、フッ化ビニル、フッ化ビニリデン等の重合体を用いられる。バインダー量は特に制限はされないが、活物質100重量%に対して、0.1～20重量%、好ましくは、3～15重量%である。

【0043】

セパレーターとしては特に制限はされないが、例えばポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィンの単独の微多孔膜あるいはそれらの貼り合わせ膜が使用できる。

【0044】

電池形状としては特に制限はされないが、例えば円筒形、角形、コイン形などが挙げられる。

【0045】

一方、本発明の炭素材料組成物は、以上述べたような(a)鱗片状の黒鉛粒子、および(b)非晶質炭素で表面が被覆され且つ鱗片状ではない黒鉛材料とを、(a)と(b)の割合が重量比で10:90～70:30の割合で含むものである。この組成物は、前述と同様にその他の炭素材料を含むことが可能であり、例えば、一般に導電性付与材として用いられるアセチレンブラック等のその他の炭素材料を含んでいてもよく、この場合、その他の炭素材料は炭素材料組成物全体の3%以下であることが好ましい。この組成物は、非水電解液二次電池の負極材料として好適に用いられるものである。

【0046】

【実施例】

以下実施例、比較例により本発明を更に詳しく説明するが、本発明の範囲はこれに限定されるものではない。

【0047】

非晶質炭素で表面が被覆された黒鉛材料に、日本黒鉛製人造黒鉛（HAG-5）を石油ピッチと混合し2800℃で熱処理した材料（HAG-5P）を、鱗片状の黒鉛粒子に関西熱化学製天然黒鉛（NG-15）を用いて負極を作成した。

被覆処理をしたHAG-5Pの比表面積をカンタクローム社製カンタソープを用い、B. E. T. 法により測定したところ、 $3.7 \text{ m}^2/\text{g}$ であった。吸着ガスには窒素を用い、測定前に炭素材料を窒素雰囲気下、150℃で加熱し表面の吸着物を除去した。

【0048】

NG-15の粒度分布を堀場製自動粒度分布測定装置を用いてレーザー回折法によって測定したところ、重量平均粒径は $14.7 \mu\text{m}$ であった。

【0049】

HAG-5PとNG-15を表1に示すような混合比で混合し負極活物質とした。この炭素材料に呉羽化学製ポリフッ化ビニリデンを重量12%添加し負極合材とした。この負極合材をN-メチル-2-ピロリドンに分散させてスラリーとし、このスラリーを銅箔に塗布乾燥し、一軸プレス機で圧縮形成して、充填密度を 1.45 g/cc 以上とし負極シートとした。

【0050】

負極シートの表面積をカンタクローム社製カンタソープを用い、B. E. T. 法により測定した。各負極の加圧形成後の充填密度及び比表面積と一軸プレスの圧力を表1に示す。ここで負極の充填密度とは集電体である銅箔を除いた、負極合剤のみの見かけ上の密度を指す。負極充填密度は任意の面積の電極の重量及びその厚さを測定し集電体である銅箔の値を差し引くことにより容易に求められる。またここで負極の比表面積とは、前記の様な方法で測定した負極シートの表面積を集電体を除いた負極の重量で割った値を指す。

【0051】

表1から負極の充填密度を 1.45 g/cc 以上にするのに必要な圧力は、鱗

片状黒鉛粒子（NG-15）の量が10重量%以上になると急激に小さくなること
 とが分かる。また負極の加圧圧縮後の比表面積は鱗片状黒鉛粒子の量が30重量
 %のときに最も小さくなること分かる。

【0052】

【表1】

負極 番号	HAG-5P/ NG-15	負極充填密度 (g/cc)	プレス圧力 (ton/cm ²)	負極比表面積 (cm ² /g)
1	95/5	1.46	8.0	4.1
2	90/10	1.47	4.5	3.4
3	70/30	1.50	3.4	2.1
4	50/50	1.49	3.0	2.6
5	30/70	1.50	2.1	3.1
6	10/90	1.52	1.8	3.5

【実施例1～6】

実施例1～6として負極番号1～6の負極を用いてコイン形非水電解液二次電池
 を作成した。各々の実施例番号とそれに用いた負極の番号とは対応している。

正極にはコバルト酸リチウム（ LiCoO_2 ）に呉羽化学製ポリフッ化ビニリ
 デンを5重量%とアセチレンブラックを1重量%と日本黒鉛製人造黒鉛SP8を
 4重量%を混合したものをN-メチル-2-ピロリドンに分散させてスラリーと
 し、このスラリーをアルミ箔に塗布乾燥し、一軸プレス機で圧縮形成したものを
 用いた。

【0053】

電解液には1モル/lの濃度 LiClO_4 を溶解させたエチレンカーボネイト
 （EC）とプロピレンカーボネイト（PC）とジメチルカーボネイト（DMC）
 の混合溶媒（混合容積比：EC/PC/DMC=20/20/60）を用いた。
 セパレーターにはポリプロピレン不織布を用いた。

【0054】

このような構成材料を使用して、図1に断面図を示すように正極ケース1、負
 極ケース2、負極集電体3、負極活物質4、セパレータ5、ガスカート6、正極
 集電体7、正極活物質8で構成される非水電解液二次電池を作成した。

【0055】

電池充放電特性を、次のようにして測定した。すなわち放電特性は 0.1 mA/cm^2 の低電流充放電下で測定した。4.2 Vまで充電を行った後、3 Vまで放電させた。放電容量は、カットオフ電圧3 Vとなるときの負極活物質当たりの容量とした。また充放電効率、第1サイクルにおいて、充電容量に対する放電容量の比率として表示した。その結果を表2に示す。

【0056】

〔比較例1〕

負極活物質としHAG-5Pのみを使用し、その他は負極番号1～6の製作と同様にして、プレス圧力 $8.2 (\text{ton/cm}^2)$ でプレスし、負極充填密度 $1.45 \text{ g/cc} (\text{g/cc})$ 、負極比表面積 $5.8 (\text{cm}^2/\text{g})$ の負極を得た。これを用いて実施例1と同様にしてコイン形非水電解液二次電池を作成し、充放電特性を測定した。その結果を表2に示す。

【0057】

〔比較例2〕

負極活物質としNG-15のみを使用し、その他は負極番号1～6の製作と同様にして、プレス圧力 $1.0 (\text{ton/cm}^2)$ でプレスし、負極充填密度 $1.48 \text{ g/cc} (\text{g/cc})$ 、負極比表面積 $6.3 (\text{cm}^2/\text{g})$ の負極を得た。これを用いて実施例1と同様にしてコイン形非水電解液二次電池を作成し、充放電特性を測定した。その結果を表2に示す。

【0058】

〔表2〕

	負極番号	充放電効率	放電容量 (mAh/g)
実施例1	1	0.74	228
実施例2	2	0.82	258
実施例3	3	0.87	305
実施例4	4	0.85	307
実施例5	5	0.81	303
実施例6	6	0.71	271
比較例1	HAG-5Pのみ	0.65	212
比較例2	NG-15のみ	0.56	180

表2より明らかなように、本発明の実施例では、負極充填密度を 1.45 g/cc 以上にしても、充放電効率 0.70 以上かつ放電容量 220 mAh/g 以上を示す優れた性能の非水電解液二次電池が得られる。特にNG-15の混合比が負極炭素材料全体の重量比率で $10\sim70\%$ の範囲にある実施例2～5では、充放電効率 0.80 以上かつ放電容量 250 mAh/g 以上を示す優れた性能の非水電解液二次電池が得られる。

【0059】

〔実施例7〕

非晶質炭素で表面が被覆された黒鉛材料にメソカーボンマイクロビーズ（大阪瓦斯製、MCMB30-28、比表面積 $=0.98\text{ m}^2/\text{g}$ ）を黒鉛化したものを用い、鱗片状の黒鉛粒子に石炭ピッチを原料とする人造黒鉛（ロンザ製、SFG75、平均粒径 $=34.3\text{ }\mu\text{m}$ ）を用いた。負極炭素材料中でMCMB30-28の占める割合が全体の 75% 、SFG75の占める割合が全体の 25% となるように、MCMB30-28とSFG75を混合し負極活物質とした。

【0060】

この負極活物質を用いて、実施例1と同様に負極電極を作成した。負極の充填密度を一軸プレスを用いて 1.6 g/cc 以上となるよう調整した。プレス圧力 $2.6\text{ (ton/cm}^2\text{)}$ で、負極充填密度 1.64 (g/cc) 、負極比表面積 $1.7\text{ (cm}^2/\text{g)}$ の負極を得た。

【0061】

正極には LiMn_2O_4 に呉羽化学製ポリフッ化ビニリデンを重量 5% とアセチレンブラックを重量 1% と日本黒鉛製人造黒鉛SP8を重量 4% を混合したものをN-メチル-2-ピロリドンに分散させてスラリーとし、このスラリーをアルミ箔に塗布乾燥し、一軸プレス機で圧縮形成したものを用いた。

【0062】

電解液には 1 mol/l の濃度 LiPF_6 を溶解させたエチレンカーボネイト（EC）とジエチルカーボネイト（DEC）との混合溶媒（混合容積比：EC/DEC $=45/55$ ）を用いた。セパレーターにはポリプロピレン不織布を用いた。

これらの材料を用いて、コイン形非水電解液二次電池を作成し、実施例1と同様に電池特性を測定した。この結果を表3に示す。

【0063】

〔実施例8〕

実施例7と同様にして非晶質炭素で表面が被覆された黒鉛材料にメソカーボンマイクロビーズ（大阪瓦斯製、MCMB3-28、比表面積 $=4.62\text{ m}^2/\text{g}$ ）を黒鉛化したものを用い、鱗片状の黒鉛粒子に石炭ピッチを原料とする人造黒鉛（ロンザ製、SFG75、平均粒径 $=27.3\text{ }\mu\text{m}$ ）を用い、負極炭素材料中でMCMB3-28の占める割合が全体の75重量%、SFG75の占める割合が全体の25重量%となるように、MCMB3-28とSFG75を混合して負極活物質とした。この負極活物質を用いて、実施例7と同様にして、プレス圧力 $2.4\text{ (ton/cm}^2\text{)}$ で、負極充填密度 1.66 (g/cc) 、負極比表面積 $2.3\text{ (cm}^2/\text{g)}$ の負極を得た。実施例7と同様にしてコイン形非水電解液二次電池を作成し、電池特性を測定した。この結果を表3に示す。

【0064】

〔実施例9〕

実施例7と同様にして非晶質炭素で表面が被覆された黒鉛材料にメソカーボンマイクロビーズ（大阪瓦斯製、MCMB30-28、比表面積 $=0.98\text{ m}^2/\text{g}$ ）を黒鉛化したものを用い、鱗片状の黒鉛粒子に石炭ピッチを原料とする人造黒鉛（ロンザ製、SFG15、平均粒径 $=6.1\text{ }\mu\text{m}$ ）を用い、負極炭素材料中でMCMB30-28の占める割合が全体の75重量%、SFG15の占める割合が全体の25重量%となるように、MCMB30-28とSFG6を混合し負極活物質とした。以外は実施例7と同様にしてコイン形非水電解液二次電池を作成し、この負極活物質を用いて、実施例7と同様にして、プレス圧力 $2.4\text{ (ton/cm}^2\text{)}$ で、負極充填密度 1.62 (g/cc) 、負極比表面積 $2.2\text{ (cm}^2/\text{g)}$ の負極を得た。実施例7と同様にしてコイン形非水電解液二次電池を作成し、電池特性を測定した。この結果を表3に示す。

【0065】

〔比較例3〕

負極活物質にMCMB3-28を黒鉛化したもののみを用いた以外は実施例7と同様にしてコイン形非水電解液二次電池を作成し、電池特性を測定した。この結果を表3に示す。但し、負極作製の際のプレス圧力は $2.4 \text{ (ton/cm}^2\text{)}$ で、負極充填密度 1.62 (g/cc) 、負極比表面積 $2.2 \text{ (cm}^2\text{/g)}$ であった。

【0066】

【比較例4】

負極活物質にSFG15のみを用いた以外は実施例7と同様にしてコイン形非水電解液二次電池を作成し、電池特性を測定した。この結果を表3に示す。但し、負極作製の際のプレス圧力は $1.5 \text{ (ton/cm}^2\text{)}$ で、負極充填密度 1.61 (g/cc) 、負極比表面積 $2.8 \text{ (cm}^2\text{/g)}$ であった。

【0067】

【表3】

	充放電効率	放電容量 (mAh/g)	負極充填密度 (g/cc)
実施例7	0.93	335	1.64
実施例8	0.83	296	1.66
実施例9	0.81	311	1.62
比較例3	0.67	265	1.61
比較例4	0.63	220	1.61

表3より明らかなように非晶質炭素で表面が被覆された黒鉛材料にメソカーボンマイクロビーズを黒鉛化したものを用い、鱗片状の黒鉛粒子に石油ピッチまたは石炭ピッチを原料とする人造黒鉛を用いた実施例7～8の電池は負極密度を 1.6 g/cc 以上にしても充放電効率 0.80 以上かつ放電容量 290 mAh/g 以上の優れた性能を示す。

【0068】

特に非晶質炭素で表面が被覆された黒鉛材料の比表面積が $0.3 \text{ m}^2\text{/g} \sim 3 \text{ m}^2\text{/g}$ の範囲にあり、鱗片状の黒鉛粒子の平均粒径が $10 \mu\text{m} \sim 80 \mu\text{m}$ の範囲にある実施例7の電池は充放電効率 0.90 以上、放電容量 320 mAh/g 以上の優れた性能を示す。

【0069】

【発明の効果】

本発明によれば、高容量を有しかつ充放電効率に優れた非水電解液二次電池を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】

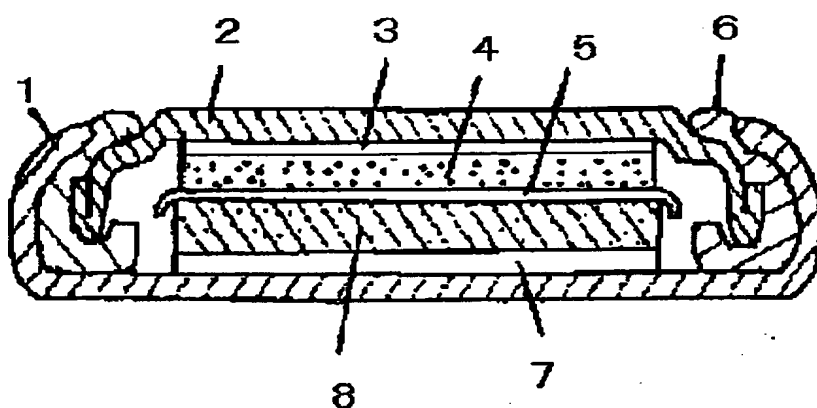
本発明の非水電解液二次電池の1例を示す断面図である。

【符号の説明】

- 1 正極ケース
- 2 負極ケース
- 3 負極集電体
- 4 負極活物質
- 5 セパレータ
- 6 ガスケット
- 7 正極集電体
- 8 正極活物質

【書類名】 図面

【図 1】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 本発明は、高容量を有しかつ充放電効率に優れた非水電解液二次電池を提供することを目的とする。

【解決手段】 リチウムイオンをドーブ・脱ドーブできる正極と非水電解液と負極とを備えた再充電可能な非水電解液二次電池において、負極活物質が、(a) 鱗片状の黒鉛粒子、および (b) 非晶質炭素で表面が被覆され且つ鱗片状ではない黒鉛材料の 2 種類を少なくとも含む炭素材料からなることを特徴とする非水電解液二次電池。

【選択図】 図 1

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000004237]

1. 変更年月日	1990年 8月29日
[変更理由]	新規登録
住 所	東京都港区芝五丁目7番1号
氏 名	日本電気株式会社